

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 567 818 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93105830.9**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 6/00, B01D 5/00**

22 Anmeldetag: **08.04.93**

30 Priorität: **30.04.92 DE 4214173**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.11.93 Patentblatt 93/44**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE FR NL**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-67063 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Pfleger, Klaus, Dr.**  
**Ottostrasse 6**  
**W-5047 Wesseling(DE)**  
Erfinder: **Schiller, Siegfried**  
**Am Pappelbusch 4**  
**W-5040 Bruehl(DE)**  
Erfinder: **Arnold, Gerhard**  
**Weissdornweg 4**  
**W-5047 Wesseling(DE)**  
Erfinder: **Mueller, Herbert**  
**Stephanstrasse 28**  
**W-5040 Bruehl(DE)**

54 Verfahren zum Entfernen von niedermolekularen, zähen Produkten bei der Hochdruckpolymerisation des Ethylens.

57 Verfahren zum Entfernen von niedermolekularen, zähen Produkten bei der Hochdruckpolymerisation des Ethylens, wobei das im Reaktor nicht umgesetzte Gas und obige Produkte über ein System von mehreren hintereinandergeschalteten Kühlern und jeweils nachgeschalteten Abscheidern geführt werden, wobei

- das System mittels zwei Druckhalteventilen in drei Teile aufgeteilt wird, wobei der Druck in jedem Teil um mindestens 20 bar höher eingestellt wird als in dem vorangehenden Teil,
- und die beiden Druckhalteventile periodisch für kurze Zeit geöffnet werden.

EP 0 567 818 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von niedermolekularen, zähen Produkten bei der Hochdruckpolymerisation des Ethylens, wobei das im Reaktor nicht umgesetzte Gas und obige Produkte über ein System von mehreren hintereinandergeschalteten Kühlern und jeweils nachgeschalteten Abscheidern geführt werden.

Das bei der Hochdruckpolymerisation des Ethylens entstehende Polyethylen ist ein weitverbreitetes Produkt, das insbesondere zur Herstellung von Folien, Spritzguß, Flaschen, Rohre etc. verwendet wird.

Die Herstellung des Polyethylens - die Hochdruckpolymerisation des Ethylens - ist allgemein bekannt und in "Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie", 3. Auflage, Band 14, Seiten 137 bis 147 beschrieben.

Bei der Herstellung des Polyethylens wird nicht umgesetztes Gas = nicht umgesetzte Monomere, meist Ethylen bzw. Ethylen im Gemisch mit anderen Monomeren, wie Vinylester, und andere mit Ethylen polymerisierbare, jedoch bei der Reaktion nicht völlig umgesetzte Kohlenwasserstoffe, nach der Reaktion gekühlt und zur Reaktion zurückgeführt, allgemein definiert als Kreisgasführung. Diese Kreisgasführung ist in obiger Literatur detailliert auf Seite 144 dargelegt.

Diese Kreisgasführung erfolgt über ein System von mehreren Kühlern, denen jeweils ein Abscheider nachgeschaltet ist.

Die erwähnten niedermolekularen, zähen Produkte sind verfahrenstechnisch unerwünscht, da sie zu Störungen während des Prozeßablaufes und zur Abstellung des Reaktors führen.

Diese störenden Produkte werden durch bekannte Verfahrensmaßnahmen aus den Abscheidern entfernt, beispielsweise beschrieben in den US-Patentschriften 3 117 953; 3 306 889 und 3 336 281.

Besonders nachteilig wirkt sich das vorab Aufgezeigte bei den Kühlern der Großreaktoren aus. Diese Kühler haben Längen zwischen 300 und 500 m. Es ist wegen der im Kreisgas vorhandenen, zähen Produkten nicht möglich, mit parallel geschalteten Kühlern zu arbeiten, da innerhalb kurzer Zeit die Belegung an Kühlflächen zumindest eines Kühlstranges bevorzugt erfolgt.

Außerdem erweist sich als Nachteil, daß bei der Abscheidung die störenden Produkte sich auf den Innenflächen der Kühler absetzen und dort festkleben, wobei sich wiederum verfahrenstechnisch nachstehende Nachteile ergeben:

a) Verminderung des Wärmeübergangs und somit Reduzierung der Kühlwirkung der Kühler.

b) Anstieg der Gastemperatur in dem Kühlsystem und daraus resultierend ein Anstieg der Temperatur auf der Saugseite des Hochdruckverdichters.

c) Ausgelöst durch die steigenden Gastemperaturen verlagert sich die Abscheidung der niedermolekularen, zähen Produkte auf die letzten Kühler, dies kann bei noch weiter steigenden Gastemperaturen zur Folge haben, daß diese Produkte letztendlich in den Hochdruckverdichter gelangen.

d) Im Extremfall kann die Belegung eines Kühlers so stark werden, daß eine Verstopfung entsteht; als Folge einer solchen Blockierung des Gasweges in der Kreisgasführung sind Fälle von Apparateschädigungen bekannt geworden.

Die bisher eingesetzten Methoden zur Begrenzung der anfallenden Mengen an zähen Produkten in der Kreisgasführung bzw. die in der Literatur bekannten Verfahren zu deren Beseitigung sind unzureichend und draüber hinaus sehr aufwendig.

In der US-PS 3 306 889 wird beispielsweise der Einbau eines zusätzlichen Kühlers auf der Saugseite des Hochdruckverdichters vorgeschlagen; diese Methode soll das unzulängliche Verfahren der fraktionierten Kühlung - die verschiedenen Kühler werden mit Kühlmedien unterschiedlicher Temperatur beaufschlagt - oder der aufwendige Einsatz von Lösungsmitteln zur Beseitigung der zähen Produkte ablösen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem das Festkleben der niedermolekularen, zähen Produkte auf den Kühlflächen der Kühler vermieden wird, und die Gastemperatur in der gesamten Kreisgasführung sowie auf der Saugseite des Hochdruckverdichters auch bei einem Dauerbetrieb des Reaktors von mehr als 50 Tagen konstant bleibt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- das System mittels zwei Druckhalteventilen in drei Teile aufgeteilt wird, wobei der Druck in jedem Teil um mindestens 20 bar höher eingestellt wird als in dem vorangehenden Teil,
- und daß die beiden Druckhalteventile periodisch für kurze Zeit geöffnet werden.

Weitere Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Durch diese erfindungsgemäße Maßnahme kommt es überraschenderweise zu einer Reduktion der Menge der zähen Produkte, die aus den Hochdruck-Produktabscheider mitgerissen werden. Offenbar dämpfen die installierten Druckhalteventile - siehe Zeichnung - die in den Hochdruck-Kreis beim "Reizvorgang" vom Reaktor kommenden Druckstöße.

Der Reaktor wird in regelmäßigen Zeitabständen durch plötzliche Druckabsenkung um maximal 300 bar "gereizt"; der "Reizvorgang" wird dabei durch Öffnen des Ventils = "Reizventil" am Ende des Reaktors ausgeführt. Hierbei treten in der Entspannungsdüse des Hochdruck-Produktabschei-

ders überhöhte Geschwindigkeiten des Gas-/Schmelze-Gemisches auf, die das Produkt im Hochdruck-Produktabscheider derart vernebeln, daß die Abscheidewirkung stark beeinträchtigt wird und hierdurch ein Übertritt von Produkt in die nachgeschalteten Systeme - auch wegen der erhöhten Austrittsgeschwindigkeit nach dem Hochdruck-Produktabscheider - unvermeidbar ist.

Die eingebauten Druckhalteventile gemäß erfindungsgemäßem Verfahren werden derart phasenverschoben-synchron mit dem Reizventil geregelt, daß während des "Reizvorgangs", beispielsweise während der Vernebelungsphase die Austrittsgeschwindigkeit aus dem Hochdruck-Produktabscheider reduziert wird - bei ansteigendem Druck im Hochdruck-Produktabscheider - so daß einem Mitreißen von Produkt in die nachfolgenden Systeme entgegen gewirkt wird.

Die Druckhalteventile gemäß erfindungsgemäßem Verfahren werden darüber hinaus periodisch für kurze Zeit geöffnet, wodurch es zum Druckausgleich im gesamten System kommt; weitaus wichtiger ist dabei jedoch, daß durch das Öffnen der Druckhalteventile eine plötzliche Beschleunigung der Gasmasse in den Kühlern vor und nach den Druckhalteventilen bewirkt wird. Es zeigte sich, daß auf diese Weise eine ständige Reinigung der Kühler von den zähen Produkten gewährleistet werden kann.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es auch nach mehrwöchigem Betrieb die Gastemperaturen in den Kühlern des Hochdruckkreises und auf der Saugseite des Höchstdruckverdichters konstant bei 40 °C zu halten.

Bei den Reaktoren ohne das erfindungsgemäße Verfahren hingegen steigen die Gastemperaturen auf der Saugseite des Höchstdruckverdichters mit zunehmender Betriebszeit stetig an und erreichen nach etwa vier Wochen 50 °C. Ein weiterer Nachteil der bisherigen Verfahren ist die große Menge an zähen Produkten, die nach einer Abstellung des Reaktors durch "Auskochen" aus den Kühlern des Hochdruck-Kreises entfernt werden muß. Beim Entfernen der Produktbeläge durch "Auskochen" wird Dampf von ca. 200 °C auf die Kühlmäntel gestellt, wodurch die Substanzen aufgeschmolzen werden; danach werden die Kühler mit unter Druck stehendem Stickstoff freigeblasen.

Um die Belegung der Kühlflächen mit zähen Produkten gering zu halten, wird gleichzeitig zu den vorab aufgezeigten erfindungsgemäßen Maßnahmen am Eingang der Kühler ein Lösungsmittel in den Gasstrom eindosiert. Als Lösungsmittel haben sich vor allem paraffinische Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 15 C-Atomen bewährt; vorzugsweise setzt man Paraffine mit 10 bis 12 C-Atomen ein, wie beispielsweise iso-Dodekan oder n-Dekan. Es ist auch möglich, Gemische von verschiedenen paraf-

finischen Kohlenwasserstoffen einzusetzen.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren nach mehrwöchigem Betrieb eine bedeutend geringere Menge an zähen Substanzen bei einem anschließenden "Auskoch"-Vorgang erhalten.

Beispiel In der Zeichnung bedeuten:

10	1	= Höchstdruckverdichter
	2	= Reaktor
	3	= Druckhalteventil des Reaktors = Reizventil
	4	= Kühler
15	5	= Abscheider
	6a/6b	= Druckhalteventil

Bei einem Rohrreaktor, in dessen Hochdruck-Kreis eine Gasmenge von 15 000 kg/Stunde gekühlt wird, sind zwei Druckhalteventile - siehe Zeichnung - eingebaut, mit dem ersten Druckhalteventil 6a wird der Druck im ersten Teil des Kreises bei 350 bar gehalten. Mittels des 2. Druckhalteventils 6b wird der Druck im zweiten - zwischen den beiden Druckhalteventilen - und dritten Teil des Hochdruck-Kreises auf 300 bzw. 270 bar gehalten.

Nach der Inbetriebnahme des Reaktors beträgt am Ausgang des Kühlers 4 - siehe Zeichnung - die Gastemperatur 85 °C und auf der Saugseite des Höchstdruckverdichters 40 °C.

Beide Druckhalteventile werden im Rhythmus von 10 Sekunden geöffnet, wobei eine Abstimmung mit dem "Reizimpuls-Zyklus" des Druckhalteventils am Ende der Reaktionszone des Reaktors derart vollzogen ist, daß beide Druckhalteventile phasenverschoben-synchron arbeiten und die Druckhalteventile zu keinem Zeitpunkt gleichzeitig offen oder geschlossen sind.

Es zeigte sich, daß nach einer Betriebszeit von 50 Tagen nur geringe Mengen an niedermolekularen, zähen Produkten in allen Kühlern des Hochdruck-Kreises vorlagen, und die Gastemperatur am Ausgang des ersten Kühlers immer noch bei 85 °C und die Gastemperatur auf der Saugseite des Höchstdruckverdichters konstant bei 40 °C lag.

So wurden nach der Abstellung des Reaktors durch "Auskochen" aus den ersten Kühlern (Teil I des Hochdruck-Kreises, siehe Zeichnung) 10 kg, aus den Kühlern der zweiten Hälfte des Hochdruck-Kreises (Teil II des Hochdruck-Kreises, siehe Zeichnung) 5 kg zähe Produkte erhalten.

Vergleichsbeispiel

Der Rohrreaktor, durch dessen Hochdruck-Kreis eine Gasmenge von 15 000 kg/Stunde gefahren wird, ist mit keinem Druckhalteventil ausgerüstet; der Druck im Hochdruck-Kreis betrug 330 bar. Die Gastemperatur auf der Saugseite des Höchst-

druckverdichters betrug 40 °C und stieg aufgrund der fortschreitenden Belegung der Kühler mit zunehmender Betriebszeit nach 50 Tagen auf 52 °C an.

Beim "Auskochen" des Hochdruck-Kreises nach Abstellung des Reaktors wurden aus seinen ersten Kühlern 66,5 kg, aus den Kühlern des zweiten Teils des Hochdruck-Kreises 283 kg des zähen Produktes erhalten.

10

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von niedermolekularen, zähen Produkten bei der Hochdruckpolymerisation des Ethylens, wobei das im Reaktor nicht umgesetzte Gas und obige Produkte über ein System von mehreren hintereinandergeschalteten Kühlern und jeweils nachgeschalteten Abscheidern geführt werden, dadurch gekennzeichnet,
  - daß das System mittels zwei Druckhalteventilen in drei Teile aufgeteilt wird, wobei der Druck in jedem Teil um mindestens 20 bar höher eingestellt wird als in dem vorangehenden Teil,
  - und daß die beiden Druckhalteventile periodisch für kurze Zeit geöffnet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckdifferenz der drei Teile bei 20 bis 80 bar, vorzugsweise zwischen 30 und 50 bar, gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das 2. Druckhalteventil nach dem Kühler eingebaut wird, dessen Eingangstemperatur produktseitig zwischen 70 und 85 °C liegt.

20

25

30

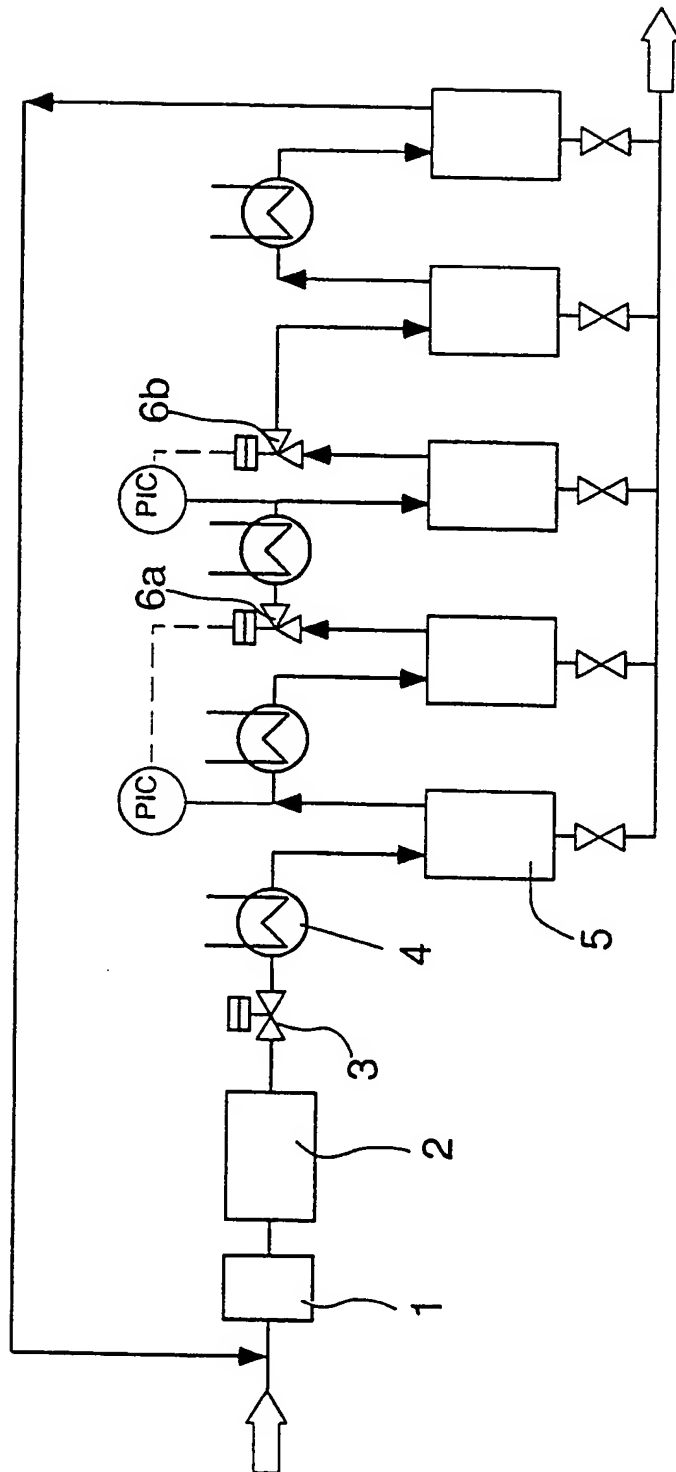
35

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5830

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-954 921 (BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK) ---	1	C08F6/00 B01D5/00
A	DE-A-1 445 229 (BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK) * das ganze Dokument *	1	
A	US-A-3 481 349 (ROBERT A. FEWL) * das ganze Dokument *	1	
A	US-A-2 928 885 (JOEL A. NEWSOME) * das ganze Dokument *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08F B01D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 19 AUGUST 1993	Prüfer FISCHER B.R.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ***** A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			